

硅改性疏水型水性聚氨酯的 制备及性能研究

王芳芳^{1,2}, 钱年龙², 商杭², 何仁杰², 蒋博辉², 沈忠权^{2*}

(1. 常州大学石油化工学院, 江苏常州 213016;

2. 嘉兴学院生物与化工工程学院, 浙江嘉兴 314001)

摘要:采用原位聚合的方法将 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)引入到含有硅氧烷(PDMS)的聚氨酯预聚体中,得到一系列KH550封端的硅改性水性聚氨酯(KH550-SiWPU)。结合FT-IR、XPS、热重分析仪、接触角测角仪等表征手段研究KH550封端、PDMS改性对系列水性聚氨酯性能的影响。结果表明:当PDMS含量为8%,KH550封端含量为40%时,所得水性聚氨酯的疏水性能最佳,水滴角可达 105° ,吸水率为24.6%,表面能为25.06 mN/m,相比未改性水性聚氨酯(水滴角为 81° ,吸水率为88.4%,表面能为44.03 mN/m)水滴角提升30%,吸水率下降72%,表面能下降43%。同时,热稳定性和力学性能等其他性能也得到一定程度的提升,进一步表明KH550封端、PDMS改性对于提升水性聚氨酯的综合性能尤其是疏水性能具有重要作用。

关键词:水性聚氨酯;硅氧烷;疏水性能;改性

中图分类号 TS 56 文献标识码 A DOI:10.13536/j.cnki.issn1001-6813.2021-005-012

Preparation and properties of silicon modified hydrophobic waterborne polyurethane

WANG Fangfang^{1,2}, QIAN Nianlong², SHANG Hang²,
HE Renjie², JIANG Bohui², SHEN Zhongquan²

(1. College of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213016, China;

2. College of Biological, Chemical Science and Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China)

Abstract: In-situ polymerization was used to introduce γ -aminopropyltriethoxysilane (KH550) into the polyurethane prepolymer containing siloxane (PDMS) to obtain a series of KH550-terminated silicon-modified waterborne polyurethane (KH550-SiWPU). The effects of KH550 capped end and PDMS modification on the properties of series waterborne polyurethanes were studied by FT-IR, XPS, TG analyzer, contact angle goniometer and other characterization methods. The results show that when the PDMS content is 8% and the KH550 end-capping content is 40%, the hydrophobic property of the obtained waterborne polyurethane is the best. The water droplet angle could reach 105° , the water absorption rate is 24.6%, and the surface energy is 25.06 mN/m. Compared with unmodified waterborne polyurethane (the water droplet angle is 81° , the water absorption rate is 88.4%, and the surface energy is

收稿日期:2020-11-24, 修订日期:2021-04-20

基金项目:嘉兴市科技计划项目(2018AY11003)

第一作者简介:王芳芳(1996—),女,硕士研究生,1183280874@qq.com,研究方向为水性聚氨酯

*通讯联系人:沈忠权(1987—),男,博士,讲师,shenzhongquan@zju.edu.cn,研究方向为皮革助剂应用及水性聚氨酯合成

44.03 mN/m), the water droplet angle is increased by 30%, the water absorption rate is decreased by 72%, and the surface energy is decreased by 43%. Meanwhile, other properties such as thermal stability and mechanical properties have also been improved to some extent. Furthermore, the modification of KH550 end-capping and PDMS play an important role in improving the comprehensive properties of waterborne polyurethane, especially the hydrophobic properties.

Key words: waterborne polyurethane; siloxane; hydrophobic properties; modified

引言

水性聚氨酯是一种绿色环保型材料,在建材、纺织、涂料等各个领域有着广泛的应用,并向高性能化和多功能化方向发展^[1-4]。水性聚氨酯虽然具有耐磨/韧性好等特点,但由于加入了亲水基团,导致它的疏水性和机械性不及溶剂型聚氨酯。这在一定程度上限制了其工业应用^[5-6]。因此,提高水性聚氨酯的疏水性是当前研究热点。

水性聚氨酯疏水改性方法通常有交联改性、有机氟改性、有机硅改性和植物油改性等方法^[7-8]。其中,通常采用的交联改性法是指通过在聚合物主链或乳液粒子上引入反应性的功能基团,在一定条件下能使分子进行交联,提高聚合物疏水等性能的一种方法。根据交联方法的不同可以分为外交联法和内交联法,但交联结构会随反应性功能基团用量的增加而增多,使体系黏度急剧上升,甚至造成凝胶现象^[9]。有机氟改性是利用氟原子的半径小,电负性高、有机氟表面能低的特点,将有机氟引入水性聚氨酯段,使氟链段在材料表面富集,以提高水性聚氨酯薄膜的耐水性、耐油性、耐溶剂性的方法^[9-10]。李培枝等人^[11]用异氰酸二异氰酸酯与聚四氢呋喃醚二醇为原料, N-甲基二乙醇胺和 1,4-丁二醇为扩链剂合成了水性聚氨酯预聚体,然后用全氟乙基辛醇做接枝合成了阳离子含氟水性聚氨酯,结果表明当氟含量由 0 增加到 26.7% 时,涂膜表面能由 0.395 1 mN/cm 降低到 0.176 0 mN/cm,耐热性和耐腐蚀性也有很大改善。然而含氟化合物有剧毒且不易分解,对环境造成严重污染,在环保要求日益严峻的当下,氟改性水性聚氨酯在纺织、制革工业上的应用受到越来越多的限制,开发无氟疏水型聚氨酯是当前研究的热点。开发无氟疏水性聚氨酯通常可以采用植物油改性和有机硅改性。植物油改性指的是在聚氨酯制备过程中将植物油作为交联剂引入聚氨酯分子中,以改善聚氨酯的疏水性能。所得聚氨酯无毒易生物降解^[12]。Liang

等人^[13]以橄榄油、蓖麻油、玉米油、菜籽油、米糠油、葡萄籽油和亚麻籽油为原料,通过巯基-烯类光催化反应,成功地合成了一系列具有不同功能的生物多元醇,结果表明,合成的水性聚氨酯植物油多元醇羟基数越多,涂膜的交联密度就越高,拉伸强度由 1.1 MPa 提高到 11.6 MPa、水接触角从 38° 增大到 46°,热稳定性也有所提高。但是,植物油中含有双键,容易氧化,发生黄变,所得水性聚氨酯耐候性和耐溶剂性能也不足,并且疏水性能提高有限。而有机硅改性因有机硅结构中的 Si—O 键键能较大,极性也较大,对所连羟基有屏蔽作用,能提高材料的氧化稳定性,且具有低表面能、价格低廉和对环境友好等特点,而受到广泛关注^[10]。将有机硅引入水性聚氨酯链上不仅能提高聚合物的疏水性、稳定性和柔韧性,还可以有效降低成本,绿色环保。Lyu 等人^[14]采用原位聚合的方法,将 3-(2-氨基乙胺基)丙基二甲氧基甲基硅烷 (APTS) 引入交联硅氧烷水性聚氨酯中,制备了一系列水性聚氨酯。随着 APTS 含量的增大,改性的水性聚氨酯交联度也随之增大,当加入质量分数为 3% 的 APTS 时,改性 WPU 膜的吸水率降低到 3.9%,水接触角由 64° 增大到 86°,抗拉强度从 30 MPa 降低到 9 MPa,它的热稳定性也有一定提高。王亚东等人^[15]将 PDMS 和不同比例的 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 引入 WPU,合成 PDMS/氨基硅氧烷复合改性水性聚氨酯,通过试验测试发现引入 PDMS 和 KH550 提高了膜的杨氏模量、拉伸强度和耐水性且膜的透光率下降不明显。

本文用异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、二羟甲基丙酸 (DMPA) 和羟基封端的聚二甲基硅氧烷等为原料合成一系列的含硅水性聚氨酯预聚体,用后扩链剂乙二胺和 2-[(2-氨基乙基)氨基]乙磺酸钠盐 (A95) 反应得到硅改性水性聚氨酯 (SiWPU)。在优化条件下用硅烷偶联剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 进行封端,得到封端型含硅水性聚氨酯 (KH550-SiWPU)。通过红外光谱仪、X 射线表面分析仪等研究硅含量,

对水性聚氨酯表面能和力学性能等的影响规律,探索适宜的硅改性水性聚氨酯的合成工艺。

1 试验部分

1.1 试验原料

聚四氢呋喃二醇 (PTMEG, $M_n = 2\ 000$), 工业级, 济宁市日不落生物科技有限公司;

羟基封端的聚二甲基硅氧烷 (PDMS, $M_n = 450$), 工业级, 湖北新四海化工股份有限公司;

二羟甲基丙酸 (DMPA)、三乙胺 (TEA)、乙二胺 (EDA), 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司;

异佛尔酮二异氰酸酯、1,4-丁二醇 (BDO)、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH550)、二月桂酸二丁基锡 (DBTDL), 均为分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

2-[(2-氨基乙基)氨基]乙磺酸钠盐 (A95), 纯度 99%, 湖北鸿鑫瑞宇精细化工有限公司。

1.2 硅改性水性聚氨酯乳液的制备

首先, 将 PTMEG2000、羟基封端的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 和 DMPA 在 110 °C 温度下真空干燥 3 h 除去水分。将 PDMS、PTMEG2000 和 DMPA 加到带有机械搅拌、温度计和氮气保护的三口瓶中, 在 50 °C 温度下形成均匀的溶液, 然后加入 IPDI 和适量催化剂 DBTDL 反应 30 min 升温至 80 °C 反应 2 h 后, 降温到 60 °C, 加入 BDO 反应 2 h, 得到含硅水性聚氨酯预聚体。然后, 加入适量的丙酮降低体系黏度, 在 40 °C 下加入三乙胺, 并继续反应 0.5 h。最后, 在高速搅拌下加入去离子水乳化, 再加入 A95 和乙二胺反应 1 h,

得到硅改性水性聚氨酯 (SiWPU) 乳液。在 40 °C 下加入 KH550 反应 1 h 得到封端型含硅水性聚氨酯 (KH550-SiWPU), 样品的固含量都是 28%, 合成路线如图 1 所示, 物料的配方如表 1 所示。

1.3 硅改性水性聚氨酯膜的制备

将 Si-WPU 乳液均匀地填充在聚四氟乙烯板上, 室温下放置 2 d 后在放进 60 °C 烘箱中烘干 1 d, 取出剥下备用。

1.4 表征与测试

1.4.1 红外光谱测试

傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 在 Nicolet IS10 FT-IR 光谱仪 (ThermoFisher Scientific, 美国) 上收集, FT-IR 测量在 700~3 600 cm^{-1} 波段进行, 扫描平均进行 16 次, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.4.2 热重性能测试

在氮气氛围下采用同步热分析仪 STA-409P (Netzsch, 德国) 对膜进行热重分析, 温度范围 20~800 °C, 扫描速率为 10 °C/min, 氮气流速为 60 mL/min, 样品质量为 5~10 mg。

1.4.3 力学性能测试

试样被切割成长 75 mm 宽 4 mm 厚为 0.8 mm 的哑铃形, 采用 WDW-5 型通用材料试验机 (上海松墩仪器制造有限公司) 进行了室温下的力学性能测试。试验依据 BS EN ISO 1421—1998 的标准进行, 每个数据点重复 3 次, 取平均值。

1.4.4 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试

利用 Thermo ESCALAB 250XI 光谱仪 (Ther-

表 1 硅改性水性聚氨酯的组成

样品	IPDI/g	PTMEG-2000/g	DMPA/g	BDO/g	W% _{PDMS}	W% _{KH550}	EDA/g
WPU	11.11	19.00	1.81	1.55	0	0	0.29
SiWPU-0.06	11.11	19.00	1.81	1.28	6	0	0.29
SiWPU-0.08	11.11	19.00	1.81	1.19	8	0	0.29
SiWPU-0.10	11.11	17.00	1.81	1.19	10	0	0.29
KH550-SiWPU-0%	11.11	19.00	1.81	1.19	8	0	0.29
KH550-SiWPU-20%	11.11	19.00	1.81	1.19	8	20	0.23
KH550-SiWPU-40%	11.11	19.00	1.81	1.19	8	40	0.18
KH550-SiWPU-60%	11.11	19.00	1.81	0.263	8	60	0.12

注: W%_{PDMS} 为 PDMS 与 IPDI 的摩尔比; W%_{KH550} 为 KH550 与乙二胺的摩尔比。

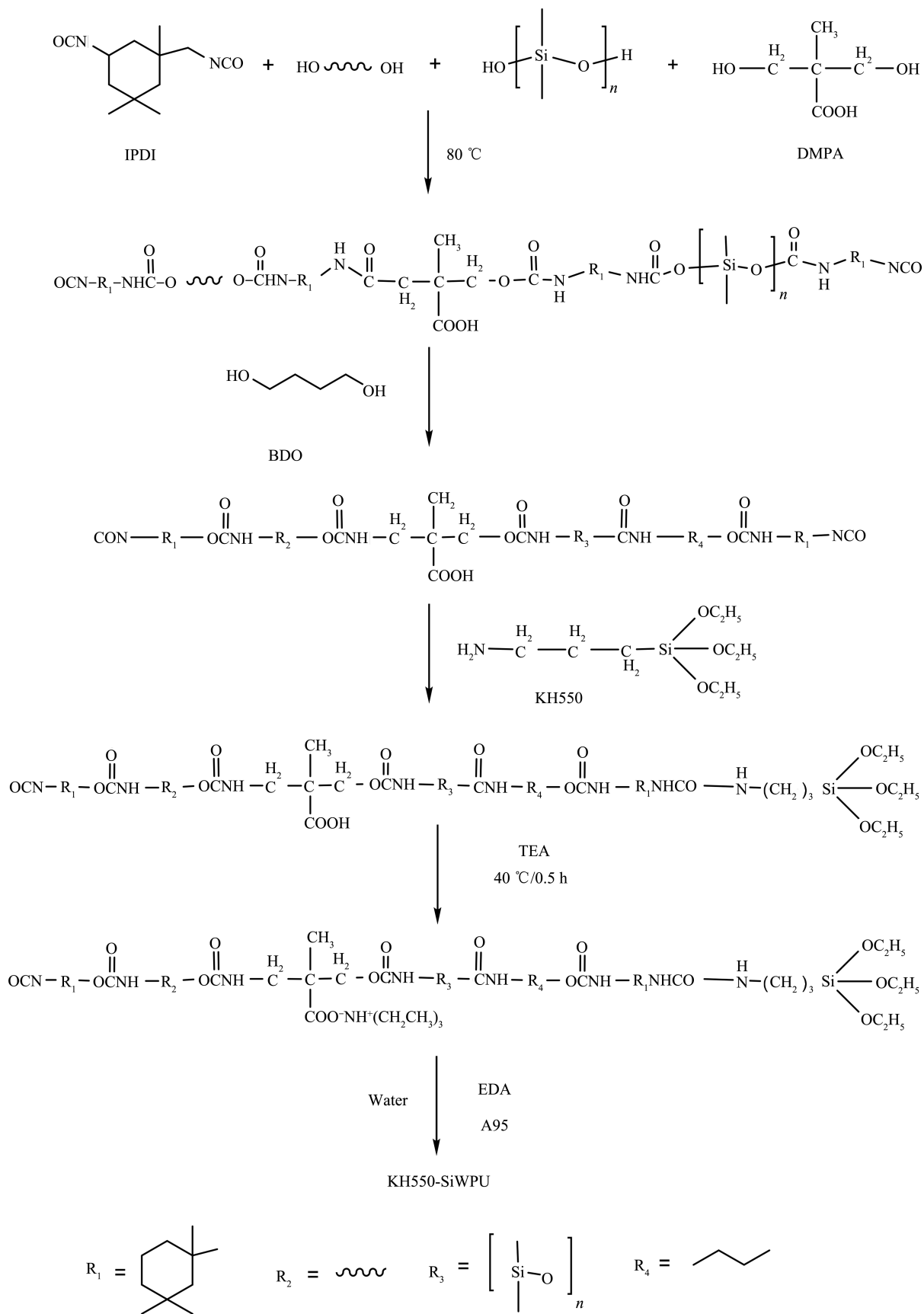


图1 硅改性水性聚氨酯合成路线

moFisher Scientific, 美国)对 KH550-SiWPU 膜表面元素进行分析,得到高分辨率的 C1s 光谱。

1.4.5 膜的吸水率测试

按照国家标准 HG2-1612-85,标准样品在真空烘箱中干燥 24 h,得到干质量 M_0 。在室温下浸入去离子水 24 h 后,用滤纸擦拭膜表面的水,测定样品质量 M 。水吸附率的计算公式为:水吸附率(%) = $[(M - M_0)/M_0] \times 100\%$ 。每个样本重复 3 次,取平均值。

1.4.6 膜的表面能测试

使用接触角测角仪 KSA25E (KRUSS, 德国),在 25 °C 下采用 sessler-drop 法测量膜表面水和二碘甲烷的接触角,得到膜的表面能,所得结果是 5 次测量的平均值。表面能可由 Fowkes's 公式^[16]计算可得。

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$$

$$\gamma_{L_1}(1 + \cos\theta_{L_1}) = 2(\gamma_{L_1}^d \gamma_s^d)^{1/2} + 2(\gamma_{L_1}^p \gamma_s^p)^{1/2}$$

$$\gamma_{L_2}(1 + \cos\theta_{L_2}) = 2(\gamma_{L_2}^d \gamma_s^d)^{1/2} + 2(\gamma_{L_2}^p \gamma_s^p)^{1/2}$$

其中: γ_s 为膜的表面能, γ_s^d 为色散力, γ_s^p 为极性力,试验所用的液体分别为水(L_1)和二碘甲烷(L_2),其中参数 $\gamma_{L_1}^d$ 、 $\gamma_{L_1}^p$ 、 $\gamma_{L_2}^d$ 和 $\gamma_{L_2}^p$ 的数值分别为 21.8、51.9、1.3、49.5 mN/m。

1.4.7 乳液粒径测试

将硅改性水性聚氨酯乳液稀释并采用纳米 Nano-ZS90 型激光粒度分析仪 (Marvin, 英国)测试该乳液的平均粒径。

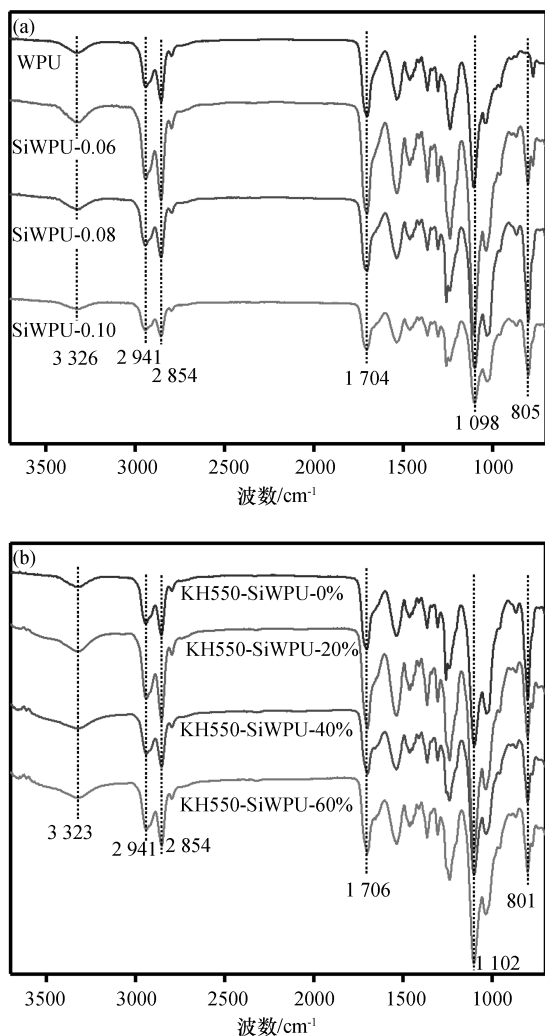
1.4.8 扫描电镜测试

将膜表面喷金,采用 10 kV 加速电压使用 S4800 型冷场发射式扫描电子显微镜 (SEM) 观察膜表面形貌和颗粒情况。

2 结果与讨论

2.1 硅改性水性聚氨酯的红外光谱分析

图 2 是硅改性水性聚氨酯薄膜的傅里叶变换红外光谱。图 2(a) 是只添加 PDMS 改性的水性聚氨酯,从图中可知,3 326 cm^{-1} 对应的是—NH 的伸缩振动峰,2 941、2 854 cm^{-1} 处是—CH₃、—CH₂ 的伸缩振动峰。1 704 cm^{-1} 处对应 C=O 伸缩振动的范围内的峰值,这说明—NCO 和—OH 反应生成了脲键。光谱中—NCO 基团特征峰所在的 2 270 cm^{-1} 处没有峰,表明—NCO 在反应过程中被反应完全。此外,在 1 000 ~ 1 200 cm^{-1} 的波数范围内,—Si—O—C—的不对称伸缩振动峰和 WPU 软段的—C—O—C—伸缩振动峰



(a) WPU 及 SiWPU 红外光谱图;(b) KH550-SiWPU 红外光谱图

图 2 硅改性水性聚氨酯红外光谱图

明显。在 805 cm^{-1} 处的峰属于 Si—C 的伸缩振动峰。这表明 PDMS 已经成功地接枝在水性聚氨酯上。图 2 (b) 是在 PDMS 改性后的基础上用 KH550 封端的水性聚氨酯,和图 2(a) 相比可以发现, Si—C 伸缩振动峰移动到 801 cm^{-1} 处,这是由于硅氧烷含量的增加,使得峰的位置往低波数处移动^[17],且没有新的基团峰产生,证实了 KH550 也成功地引入到了硅改性的水性聚氨酯中。

2.2 PDMS 含量对 WPU 性能的影响

材料的表面能、接触角和吸水率是反应其疏水性能的重要指标。因此,首先以这 3 个指标为依据,探究硅改性水性聚氨酯体系中 PDMS 含量对其疏水性能的影响规律。测定了不同 PDMS 含量水性聚氨酯

薄膜的水接触角和表面能,结果如图 3 所示。由图可知,当 PDMS 含量由 0 增加到 8% 的过程中,水接触角由 81° 提高到 89° ,进一步提高 PDMS 含量至 10%,水接触角为 89° ,趋于稳定。同时,薄膜的表面能则呈现先下降后略微上升的趋势,在 PDMS 含量为 8% 时,表面能达到最低值 32.8 mN/m ,继续增大 PDMS 含量后,薄膜的表面能则上升为 33.0 mN/m ,这说明继续增加 PDMS 含量对薄膜的疏水性能已经没有提升的效果。然后,测定了上述薄膜的吸水率,如图 4 所示结果。PDMS 含量由 0 提高到 8% 的过程中,吸水率由 88.4% 下降到 37.8% ,进一步提高 PDMS 含量至 10%,薄膜的吸水率反而有略微上升。综上所述,当 PDMS 含量在 8% 时,硅改性水性聚氨酯的疏水性最优,因此,确定该 PDMS 含量为最适宜用量,对水性聚氨酯进行不同程度的 KH550 封端改性,以研究 KH550 封端改性对水性聚氨酯的性能的影响规律。

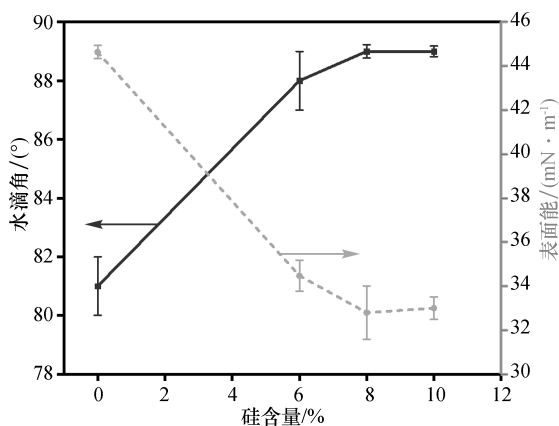


图 3 SiWPU 的接触角和表面能

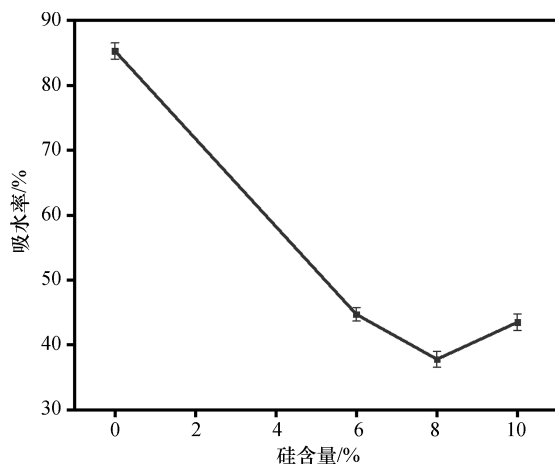


图 4 SiWPU 的吸水率

2.3 KH550 封端改性对水性聚氨酯的热稳定性的影响

KH550 封端的硅改性水性聚氨酯薄膜的热重分析(TG)曲线和导数 TG (DTG) 曲线如图 5 所示。由图可知,水性聚氨酯热降解过程主要分两个阶段。第一个快速失重区在 260°C 左右,是硬段中氨基甲酸酯热分解区,在 320°C 左右是聚氨酯分子中氨基甲酸酯键和脲键基团的失重区,这都属于硬段的分解温度区域;在 400°C 左右的降解是属于软段的分解温度区域^[18]。从表 2 可以看出,硅体系的水性聚氨酯从 $266 \sim 289^\circ\text{C}$ 开始分解,随着 KH550 含量的增加,KH550-SiWPU 的硬段分解温度也在升高。特别是在第一个失重区比较明显,纯 WPU 在 266°C 分解,没封端的 PDMS 改性的水性聚氨酯在 267°C 分解,封端后的水性聚氨酯在这个失重区基本没有峰出现,表明随着 KH550 含量的增大,所得水性聚氨酯的热稳定性也得到相应的提高。

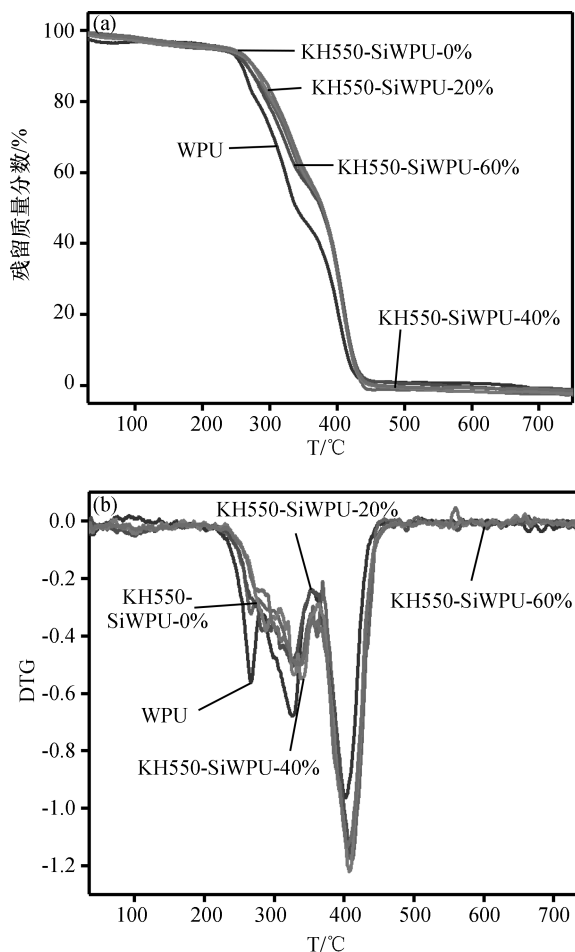


图 5 KH550-SiWPU 膜 TG(a) 和 DTG(b) 曲线

表2 KH550-SiWPU 的热重数据

样品	WPU	KH550-SiWPU-0%	KH550-SiWPU-20%	KH550-SiWPU-40%	KH550-SiWPU-60%
T _{max1} /°C	266	267			
T _{max} (1)/°C	325	327	327	340	335
T _{max2} /°C	401	410	410	406	406

2.4 KH550 封端改性对水性聚氨酯力学性能的影响

WPU 和 KH550 封端硅改性 WPU 的力学性能数据见表 3。由表可知,与纯 WPU 胶膜(抗拉强度 36.62 MPa,断裂伸长率 401.5%)相比,添加 PDMS 可以提升水性聚氨酯胶膜的抗拉强度和断裂伸长率(KH550-SiWPU-0%的抗拉强度 43.61 MPa,断裂伸长率为 525.4%),这是由于聚硅氧烷与 WPU 是不相容的,会造成水性聚氨酯膜的微相分离,在拉伸过程中,膜中的微相区链段会发生取向运动,使得抗拉强度增大;与此同时引入了聚硅氧烷增加了聚氨酯膜的柔韧性,使得断裂伸长率也增大^[19]。随着 KH550 含量的不断提高,抗拉强度和断裂伸长率不断减小,这是由于添加 KH550 增加了硅氧烷的含量,导致聚氨酯膜的柔韧性增大,使得抗拉强度下降,并且随着 KH550 加入量的增加,改性 WPU 的交联密度增大,断裂伸长率降低^[20]。

表3 KH550 封端的硅改性水性聚氨酯的力学性能数据

样品	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%
WPU	36.62	401.5
KH550-SiWPU-0%	43.61	525.4
KH550-SiWPU-20%	39.96	496.2
KH550-SiWPU-40%	35.88	457.7
KH550-SiWPU-60%	32.19	417.6

2.5 KH550 封端改性对水性聚氨酯乳液粒径的影响

本研究测定了 WPU 和 KH550 封端硅改性 WPU 的乳液粒径,结果如图 6 和表 4 所示。从中可知,引入 PDMS 之后所得乳液平均粒径(98.54 nm)相比纯 WPU(56.61 nm)有较大提升,其主要原因为加入的 PDMS 疏水性链段会被包裹在乳液之中,使得乳液粒径变大;而随着 KH550 含量的提高,相应水性聚氨酯乳液的平均粒径进一步增大(从 103.7 nm 提高到 127.5 nm),这是因为继续引入 KH550 后,生成的脲

基甲酸酯基团相较于氨基甲酸酯有更强的疏水性,从而使乳液粒径进一步增大;更为重要的是由于主链中的脲键基团相互之间存在较强的氢键,从而阻碍了大分子链的运动,使主链的亲水基团不易迁移到粒子表面,粒子表面亲水基团的减少导致乳液粒径增大^[15]。

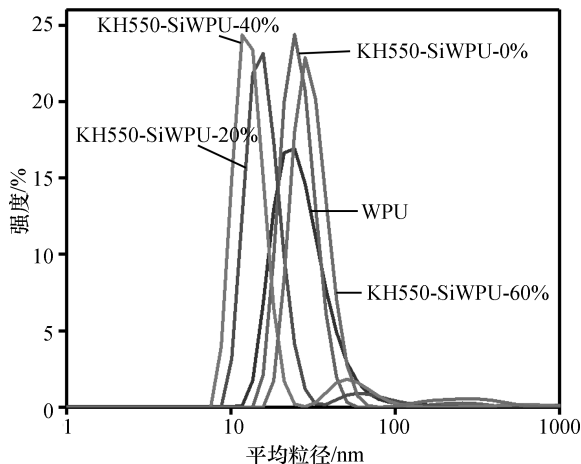


图6 KH550-SiWPU 乳液的粒径分布

表4 KH550-SiWPU 乳液的粒径值

样品	粒径/nm	PDI
WPU	56.61	0.41
KH550-SiWPU-0%	98.54	0.59
KH550-SiWPU-20%	103.70	0.58
KH550-SiWPU-40%	107.40	0.55
KH550-SiWPU-60%	127.50	0.54

2.6 KH550 封端的硅改性水性聚氨酯的 XPS 分析

KH550 封端的硅改性水性聚氨酯薄膜的 XPS 光谱如图 7 所示,膜表面元素含量列于表 5。如图 7 所示,系列水性聚氨酯胶膜的 XPS 光谱除了具有 C、N、O 元素信号峰之外,还存在结合能分别为 155 eV 和 102 eV 的 Si2s 和 Si2p 特征峰^[21]。其中,102 eV 处的峰归属于 Si—O—Si 的结合能,155 eV 处的峰归属于 Si—O—C 的结合能。从表 5 可以看出 KH550 含量从 0 提高到 40%的过程中,膜表面的硅元素含量不断提高,在 KH550 含量达到 40%,表面的硅元素含量达到最大值为 17.1%(硅元素的理论值为 6.22%)。通过和理论值的对比可知在成膜过程中硅氧烷链段会向膜表面进行大量迁移,使得硅和氧元素在膜表面富集。但是,当 KH550 含量进一步提高到 60%时,表面硅元素含量却开始下降,其原因可能是 KH550 含量

过多,交联度增大,阻碍了硅氧烷链向表面的迁移。

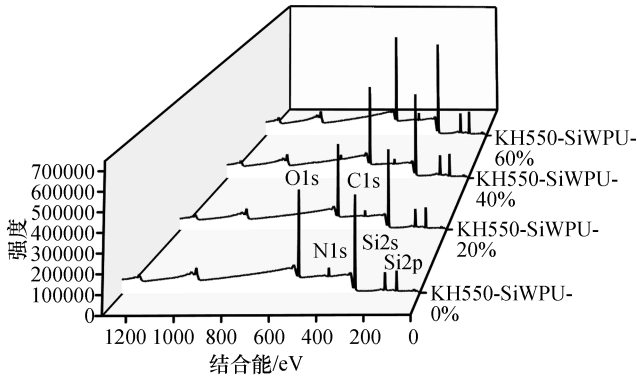


图 7 KH550-SiWPU 薄膜的 XPS 光谱

表 5 KH550-SiWPU 薄膜的表面元素含量

样品	原子百分含量/%				
	C	N	O	Si	Si(理论值)
KH550-SiWPU-0%	61.7	2.8	23.2	12.4	2.92
KH550-SiWPU-20%	57.1	2.0	24.5	16.4	4.74
KH550-SiWPU-40%	56.4	1.8	24.7	17.1	6.22
KH550-SiWPU-60%	59.6	2.3	24.0	14.1	7.68

2.7 KH550 封端的硅改性水性聚氨酯的疏水性分析

KH550-SiWPU 膜的疏水性能见图 8。由图 8 可知,随着 KH550 含量的增加,KH550-SiWPU 膜的水接触角也在不断增大,当 KH550 含量达到 60% 时,水的接触角达到最大为 105° 。由表面能曲线图可知,随着 KH550 的增加,表面能也随之下降,表面能最低为 25.06 mN/m 。这是由于引入的 KH550 含有机硅链段,聚硅氧烷段上的有机硅向膜表面迁移,膜表面就会有大量硅元素富集,并且产生的交联结构使水分子较难接触到亲水基团,导致接触角明显增大,表面能降低^[20]。但是随着 KH550 含量的增加,表面能的降低幅度减小,这和 XPS 的结果相符,在 KH550 含量达到 60% 时,膜表面的硅元素含量下降,但是还存在交联结构使得接触角和表面能的变化不明显。图 9 是 KH550-SiWPU 膜的吸水率。从图中看出,随着 KH550 含量的增加,硅改性 WPU 膜的吸水率在明显下降。KH550-SiWPU 膜的交联结构中存在疏水 Si—O—Si 基团外,高交联 Si—O—Si 结构有向膜表面迁移从而降低水分渗入的趋势,也是导致膜吸水能力下降的主要原因^[15]。

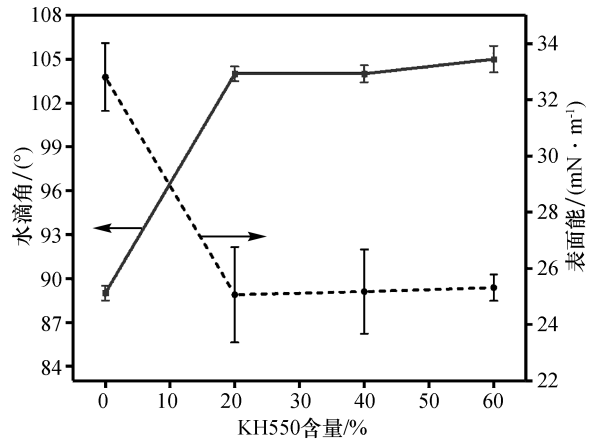


图 8 KH550-SiWPU 的接触角和表面能图

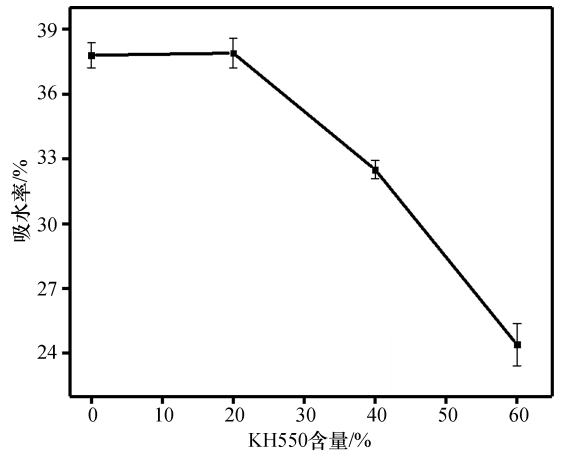
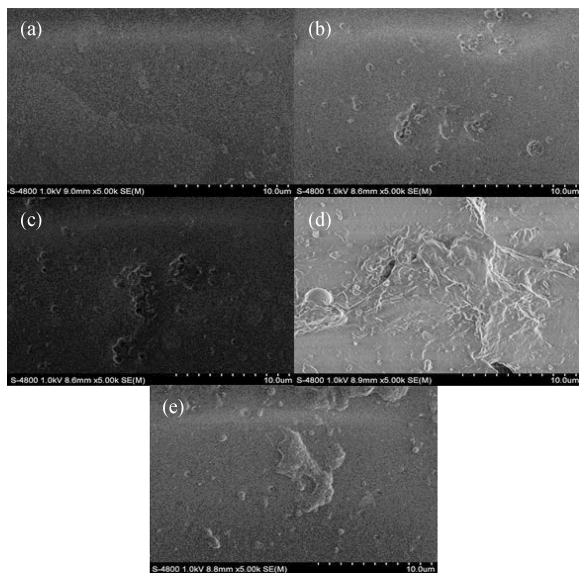


图 9 KH550-SiWPU 的吸水率

2.8 KH550 封端的硅改性水性聚氨酯的表面形貌分析

不同含量 KH550 封端的硅改性水性聚氨酯薄膜表面的扫描电镜 (SEM) 如图 10 所示。图 10(a) 是未经任何改性的 WPU,从图中可以看出表面较光滑平整,没有明显的颗粒和凸起。图 10(b)(c)(d) 和 (e) 分别是硅氧烷含量依次增加的硅改性水性聚氨酯薄膜。由图可知,PDMS 改性的水性聚氨酯薄膜(b)表面有一些凸起,这是硅氧烷聚集的结果;随着 KH550 的添加,可以发现膜表面不再光滑,存在更多硅氧烷的聚集,使凸起更加明显。当 KH550 添加量达到 40%(图 10(d))时,胶膜表面呈现更多褶皱,更为粗糙,这可能是 KH550 产生的交联使水性聚氨酯中的软段和硬段的相分离更加严重^[20]。图 10(e) 中也有明显的颗粒感,但是和图 10(d) 相比,粗糙程度相对较小,说明硅元素上浮到表面的含量有所下降,这也和 XPS 数据相符合。



(a) WPU, (b) KH550-SiWPU-0%, (c) KH550-SiWPU-20%, (d) KH550-SiWPU-40%, (e) KH550-SiWPU-60%

图10 KH550-SiWPU的SEM图谱

3 总结

本文成功制备了系列 KH550 封端 PDMS 改性水性聚氨酯, 结合各种表征手段得到如下结论: (1) PDMS 改性水性聚氨酯疏水性能随着 PDMS 添加量的增加, 呈现先上升后略微下降的趋势, 在 PDMS 添加量为 8% 时, 所得 PDMS 改性水性聚氨酯水滴角可达 89° , 吸水率为 37.8%, 表明能为 32.80 mN/m 。(2) KH550 封端可进一步提升 PDMS 改性水性聚氨酯的疏水性能, 当 KH550 含量为 40% 时, 所得水性聚氨酯的疏水性能最优, 水滴角可达 105° , 吸水率为 24.6%, 表面能为 25.06 mN/m 。同时, 研究结果表明 KH550 封端 PDMS 改性之后, 所得水性聚氨酯的热稳定性和力学性能比普通水性聚氨酯具有一定程度的提升。

参考文献

[1] Mequanint K, Sanderson R. Nano-structure phosphorus-containing polyurethane dispersions: Synthesis and crosslinking with melamine formaldehyde resin [J]. *Polymer*, 2003, 44: 2 631-2 639.

[2] Chattopadhyay DK, Raju KVS. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2007, 32(3): 352-418.

[3] Król P, Król B, Stęgraczyński R, et al. Waterborne cationomer polyurethane coatings with improved hydrophobic properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(4): 2 508-2 519.

[4] Krol P, Krol B, Lechowicz JB, et al. Modelling the surface free energy parameters of polyurethane coats-part 2. Water-

borne coats obtained from cationomer polyurethanes [J]. *Colloid Polym Sci*, 2014, 292(5): 1 051-1 059.

[5] Yen M S, Tsai P Y, Hong P D, et al. The solution properties and membrane properties of polydimethylsiloxane waterborne polyurethane blended with the waterborne polyurethanes of various kinds of soft segments [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2006, 279(1): 1-9.

[6] Yi L, Meng X, Tian X, et al. Wettability of electrospun films of microphase-separated block copolymers with 3,3,3-Trifluoropropyl substituted siloxane segments [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2014, 118(46): 26 671-26 682.

[7] 邓胜吉. 交联改性水性聚氨酯的研究进展 [J]. *聚氨酯工业*, 2010, 25(4): 9-12.

[8] Du Y, Yang Z, Zhou C. Study on waterborne polyurethanes based on poly(dimethyl siloxane) and perfluorinated polyether [J]. *Macromolecular Research*, 2015, 23(9): 867-875.

[9] 黄毅萍, 许戈平. 水性聚氨酯及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2015: 46-50.

[10] 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 409-415.

[11] 李培枝, 沈一丁, 杨晓武. 阳离子全氟烷基水性聚氨酯涂膜表面性能的研究 [J]. *功能材料*, 2011, 42(4): 632-634.

[12] Zafar F, Ghosal A, Sharmin E, et al. A review on cleaner production of polymeric and nanocomposite coatings based on waterborne polyurethane dispersions from seed oils [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 131: 259-275.

[13] Liang H, Feng Y, Lu J, et al. Bio-based cationic waterborne polyurethanes dispersions prepared from different vegetable oils [J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 122: 448-455.

[14] Lyu J, Xu K, Zhang N, et al. In situ incorporation of diamino silane group into waterborne polyurethane for enhancing surface hydrophobicity of coating [J]. *Molecules*, 2019, 24(9): 1 667.

[15] 王亚东, 张丹丹. PDMS/氨基硅氧烷复合改性水性聚氨酯的制备与性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2018, 46(2): 168-171.

[16] Fowkes F M. Attractive forces at interfaces [J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1964, 56: 40-52.

[17] 余学康, 陈昕, 王武生. 有机硅改性水性聚氨酯分散体的制备与表征 [J]. *涂料工业*, 2017, 47(3): 44-48.

[18] 徐恒志. 硬段含量和类型对水性聚氨酯性能的影响 [D]. 合肥: 安徽大学, 2012.

[19] 潘轶, 孙文, 黄毅萍, 等. 硅改性水性聚氨酯的合成及表面性能 [J]. *中国皮革*, 2020, 49(4): 37-45.

[20] Yu Q, Pan P, Du Z, et al. The study of cationic waterborne polyurethanes modified by two different forms of polydimethylsiloxane [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(14): 7 795-7 802.

[21] Xu C, Ouyang L, Cai Z, et al. Effects of polyaminosiloxane on the structure and properties of modified waterborne polyurethane [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(12): 47 226.